

工业分析 无机化学 (下册)

徐维鑑 李婉坤 韩文宗 等编

中国地质大学出版社



无机化学

(下册)

徐维鑑 李婉坤 韩文宗 等編

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国地质大学出版社

• (鄂)新登字第 12 号 •

内 容 简 介

本书是根据地质矿产部化学课程教学研究委员会审定的《高等地质院校工业分析专业本科四年制无机化学基本要求》编写而成的。全书共 20 章,分为上、下两册。上册基本上是理论部分,包括化学热力学基础,化学反应速率,化学平衡原理,近代物质结构理论等;下册是元素部分,按元素周期律体系,从非过渡元素到过渡元素,着重讨论元素及其化合物的基本性质和反应规律。书中注意化学原理在元素部分的应用,使上下连贯,前后呼应。这不仅有利于启迪学生思维方法,亦有利于培养学生综合应用知识的能力。

本书可作为高等院校工业分析专业无机化学课程教材,亦可作化工、轻纺、冶金、环保等专业的教材或参考书。

工业分析无机化学 (下册)

徐维镒 李婉坤 韩文宗 等编

出 版 中国地质大学出版社 (武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 吴玉华 责任校对 熊华珍

印 刷 湖北省人民大垸印刷厂

发 行 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 17.625 字数 450 千字

1993 年 10 月第 1 版 1993 年 10 月第 1 次印刷 印数 1—2000 册

ISBN 7-5625-0772-4/O·36 定价:8.15 元

目 录

第九章 卤族元素	(1)
9-1 卤族元素概述	(1)
9-2 卤素的单质	(2)
9-3 卤化氢	(6)
9-4 卤化物	(10)
9-5 卤素含氧酸及其盐	(12)
9-6 拟卤素	(19)
本章小结	(21)
思考题	(22)
练习题	(23)
第十章 氧族元素	(25)
10-1 氧族元素概述	(25)
10-2 氧、臭氧、过氧化氢	(26)
10-3 硫及其化合物	(31)
10-4 硒、碲及其化合物	(46)
本章小结	(48)
思考题	(50)
练习题	(50)
第十一章 氮族元素	(52)
11-1 氮族元素概述	(52)
11-2 氮及其化合物	(53)
11-3 磷及其化合物	(59)
11-4 砷、锑、铋	(64)
本章小结	(67)
思考题	(68)
练习题	(68)
第十二章 碳族元素	(71)
12-1 碳族元素概述	(71)
12-2 碳及其化合物	(72)
12-3 硅及其化合物	(76)
12-4 锡、铅	(81)
本章小结	(84)
思考题	(85)
练习题	(86)
第十三章 硼族元素	(88)

13-1 硼族元素概述	(88)
13-2 硼及其化合物	(89)
13-3 铝及其化合物	(95)
13-4 镓、铟、铊简介	(97)
13-5 惰性电子对效应	(98)
本章小结	(99)
思考题	(100)
练习题	(100)
第十四章 碱金属、碱土金属	(102)
14-1 碱金属、碱土金属元素概述	(102)
14-2 碱金属、碱土金属的单质	(104)
14-3 碱金属、碱土金属的重要化合物	(106)
14-4 锂、铍的特殊性	(116)
本章小结	(117)
思考题	(118)
练习题	(119)
第十五章 主族元素综述	(121)
15-1 单质的晶体结构和性质	(121)
15-2 氢化物	(126)
15-3 氧化物	(128)
15-4 氧化物水合物	(130)
15-5 非金属元素的含氧酸盐	(136)
本章小结	(140)
思考题	(141)
练习题	(142)
第十六章 配位化合物	(143)
16-1 引言	(143)
16-2 配位化合物的基本概念	(144)
16-3 配位化合物的化学键理论	(147)
16-4 配位化合物在溶液中的稳定性	(160)
16-5 螯合物	(166)
16-6 配位化合物的应用	(169)
16-7 软硬酸碱	(172)
本章小结	(176)
思考题	(178)
练习题	(179)
第十七章 铜族元素和锌族元素	(182)
17-1 铜族元素概述	(182)
17-2 铜族元素的单质	(183)
17-3 铜族元素的重要化合物	(184)

17-4 铜(Ⅱ)和铜(I)的相互转化	(188)
17-5 IB族和IA族元素性质的对比	(188)
17-6 锌族元素概述	(189)
17-7 锌族元素的单质	(190)
17-8 锌族元素的重要化合物	(191)
17-9 汞(I)和汞(Ⅱ)的相互转化	(194)
17-10 ⅡB族和ⅡA族元素性质的对比	(194)
本章小结	(194)
思考题	(195)
练习题	(196)
第十八章 过渡元素	(198)
18-1 过渡元素引论	(198)
18-2 钛	(204)
18-3 钒	(208)
18-4 铬、钼、钨	(210)
18-5 锰	(218)
18-6 铁、钴、镍	(222)
18-7 钯和铂	(230)
18-8 羰基配合物	(232)
本章小结	(233)
思考题	(235)
练习题	(237)
第十九章 镧系和锕系元素	(240)
19-1 镧系元素概述	(240)
19-2 镧系元素的重要化合物	(244)
19-3 稀土元素的提取、分离和应用	(248)
19-4 锕系元素概述	(250)
19-5 钍和铀的重要化合物	(251)
本章小结	(253)
思考题	(254)
练习题	(254)
第二十章 工业分析无机化学在某些学科中的应用	(256)
20-1 化学工业与三废防治	(256)
20-2 微量元素与人体健康	(265)
20-3 新型无机材料	(268)
本章小结	(274)
思考题	(275)
练习题	(275)
主要参考文献	(276)

第九章 卤族元素

内容提要

本章应用电极电势和热力学有关理论,讨论氟、氯、溴、碘四种元素。主要介绍卤素原子、单质、卤化氢及相应的氢卤酸,重点讨论卤素的含氧酸及其盐以及它们的性质递变规律。对于拟卤素只作简单介绍。

学习要求

1. 掌握卤素单质的性质、制备和用途,了解氟的特殊性。
2. 掌握卤化氢的还原性、稳定性和氢卤酸的酸性递变规律及卤化氢的制备和用途。
3. 掌握卤化物的键型、熔点、沸点及热稳定性等变化规律。
4. 掌握卤素含氧酸及其盐的性质以及氟的含氧酸及其盐的酸性、氧化性、热稳定性递变规律。
5. 一般了解拟卤素。

9-1 卤族元素概述

周期系ⅥA族包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、砹(At)五种元素,通称为卤族元素,简称卤素。卤素是成盐元素的意思,因为这些元素是典型的非金属,它们都能与典型金属元素——碱金属化合生成典型的离子型盐。

由于卤素单质具有很高的化学活泼性,所以它们都以化合物的形态存在于自然界中。氟在地壳中的丰度为0.066%,主要以萤石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)和氟磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 等矿物存在。氯在地壳中的丰度为0.017%,在自然界中分布很广,主要以碱金属、碱土金属的氯化物形式存在于海水中。氯也存在于井盐、湖盐、岩盐中。溴在地壳中的丰度为 $2.1 \times 10^{-4}\%$ 。与氯相似,溴也主要以溴化物的形式存在于海水中,但含量比氯少得多。相当量的溴还存在于某些矿水和石油产区的矿井水中。碘在地壳中的丰度为 $4.0 \times 10^{-5}\%$,海水中碘的含量甚微,但某些海洋生物(如海藻)具有选择吸收碘的能力,它们是制取单质碘及其化合物的重要原料。有些地方的硝石矿也含有碘(以 NaIO_3 和 NaIO_4 的形式存在)。砹是一种放射性元素,在自然界中只有极微量短暂地存在于镭、铀和钍的蜕变产物中。本书对砹不作讨论。

卤素的基本性质列于表9-1中。从表中可以看出:卤素原子的价电子层结构为 ns^2np^5 ,都有获得一个电子达到稀有气体稳定电子层结构的强烈趋势,表现出强的非金属性。与同周期元素相比较,卤素的非金属性最强。氟是所有元素中非金属性最强的元素。卤素随着原子序数增大,电子层数增加,核对价层电子的吸引力逐渐减弱,电离能、电负性依次减小,由氟至碘,非金属性逐渐减弱,但碘仍具有相当显著的非金属性。

表 9-1 卤素的基本性质

性质 \ 元素	氟(F)	氯(Cl)	溴(Br)	碘(I)
原子序数	9	17	35	53
价电子层结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1 +3, +5, +7	-1, 0, +1 +3, +5, +7	-1, 0, +1 +3, +5, +7
原子半径(pm)	64	99	114	133
离子半径 r_{M^-} (pm)	133	181	196	220
电离能(kJ·mol ⁻¹)	1681	1251	1140	1008
电子亲和能(kJ·mol ⁻¹)	-333	-348	-324	-296
电 负 性	4.0	3.0	2.8	2.5

9-2 卤素的单质

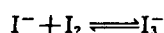
9-2-1 物理性质

卤素单质都是由双原子组成的非极性分子，分子内两原子以 σ 键相结合，分子间仅存在着色散力。随着分子量的增大，分子的变形性随之增大，分子间色散力逐渐增加，因此卤素单质的固体密度、熔点、沸点依次增大，常温时，氟和氯是气体，溴是易挥发液体，碘是固体，略呈金属光泽。氯容易液化，在 293K、压力超过 669kPa 时，氯气即转变为液态。碘具有较高的蒸气压，容易升华，利用这一性质可将粗碘进行精制。

气态卤素单质的颜色随着分子量的增大而加深，氟是浅黄色，氯是黄绿色，溴是红棕色，碘是紫色。物质的颜色通常是由物质对不同波长的可见光具有选择性吸收作用而产生的。在可见光（波长 400~760nm）范围内，当物质吸收可见光中某一部分的光，所显示的颜色就是被称为互补色的那部分未被吸收的光的颜色。卤素中自氟至碘，原子的外层电子离核距离依次增大，电子由基态跃迁到激发态所需能量逐渐减小，由吸收可见光中能量较高、波长较短的那部分逐渐移向吸收能量较低、波长较长的那部分，从而使显示出的互补色依次加深。氟主要吸收紫外光和可见光中的紫色部分，显示出与紫色互补的浅黄色；氯主要吸收可见光中的蓝色部分，显示黄绿色；碘主要吸收可见光中的黄色部分，显示紫色。

氯、溴、碘在水中的溶解度不大，293K 时分别为 $0.09\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.21\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.0013\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。它们较易溶于 CS_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 、 C_6H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 等有机溶剂中。氯的溶液呈淡黄绿色；溴的溶液颜色随溴的浓度的增大而加深，从黄色到红棕色；碘溶于溶剂中所呈现的颜色随溶剂的不同而不同。碘在 CS_2 、 CCl_4 、 CHCl_3 等介电常数较小的溶剂中呈紫色。在这些溶液中，碘以分子状态存在，因此与碘蒸气的颜色相同。碘在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 等介电常数较大的溶剂中，由于形成了溶剂化物，溶液呈棕色或棕红色。

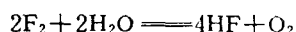
碘在水中的溶解度很小，在配制碘的水溶液时，通常将碘加入到 KI 或其他碘化物的溶液中以增大碘的溶解量。这是因为 I^- 接近 I_2 时，使 I_2 极化产生诱导偶极，并进一步形成配离子的缘故：



I_3^- 又可离解而生成 I_2 。溴和氯也能形成 Br_3^- 和 Cl_3^- ，但这两种离子都很不稳定，以致在溶液中

存在的量甚微。

氟不溶于水，遇水发生剧烈反应，生成氢氟酸和氧气：



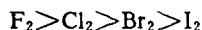
同时生成少量的 H_2O_2 、 OF_2 和 O_3 。

卤素均有毒，分子量愈小，毒性愈大。气态的卤素单质均有刺激性气味，强烈刺激眼、鼻、气管等，吸入较多会严重中毒，甚至死亡。液溴沾着皮肤会造成难以治愈的灼伤，因此使用卤素单质时应特别小心。

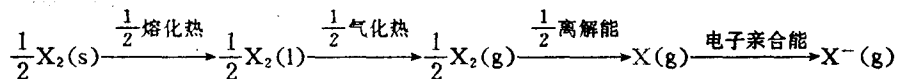
9-2-2 化学性质

一、单质的氧化性

氧化性是卤素单质最突出的性质。其氧化性强弱的顺序是：



作为氧化剂，卤素单质（以 X_2 表示）被还原成 X^- 。 X_2 的氧化性强弱可以通过 X^- 的生成热 $\Delta H_f^\ominus$ 来说明。若生成 X^- 的 $\Delta H_f^\ominus$ 负值越大， X_2 变成 X^- 放出的热量就愈多，生成 X^- 就愈容易，即 X_2 的氧化性就愈强。 X_2 变成 X^- 的标准生成热可作如下计算：



$$\Delta H_f^\ominus = \frac{1}{2}\text{熔化热} + \frac{1}{2}\text{气化热} + \frac{1}{2}\text{离解能} + \text{电子亲合能}$$

卤素单质能量变化的数据列于表 9-2。

氟和氯在常温下都是气体，其 $\Delta H_f^\ominus$ 仅由离解能和电子亲合能决定。

表 9-2 由 $\frac{1}{2}\text{X}_2(\text{s}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$ 过程的焓变 $\Delta H_f^\ominus$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	$\frac{1}{2}$ 熔化热	$\frac{1}{2}$ 气化热	$\frac{1}{2}$ 离解能	电子亲合能	$\Delta H_f^\ominus$
F_2	—	—	$\frac{158}{2}$	-322	-243
Cl_2	—	—	$\frac{242}{2}$	-348	-227
Br_2	—	$\frac{31}{2}$	$\frac{193}{2}$	-324	-211
I_2	$\frac{15}{2}$	$\frac{44}{2}$	$\frac{151}{2}$	-295	-190

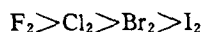
由表 9-2 可见，氟的电子亲合能（负值）及离解能比氯小。这是由于氟原子半径特别小，其电子云密度特别大，当它接受一个外来电子时，增加的电子使所有价电子层上电子间的斥力极大地增强，这种排斥作用部分地抵消了氟原子获得一个电子成为氟离子时所放出的能量。另一方面，氟原子半径特别小，价层电子间的斥力特别大，从而使 F_2 的离解能较 Cl_2 的小得多。综合这两个因素，生成 F^- 比生成 Cl^- 放出的能量更多，即 F_2 比 Cl_2 更易得到电子，因此氟是比氯更强的氧化剂。从表 9-2 中还可看出，由 F_2 至 I_2 ，生成 X^- 的 $\Delta H_f^\ominus$ 的负值减少，所以卤素单质的氧化性强弱顺序是 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

卤素与氢化合反应的难易，可明显地表现出卤素单质氧化性的递变。氟与氢极易化合，即使在低温时也会爆炸。氯与氢在常温时缓慢地化合，在光照或加热至 523K 时，反应瞬间即完

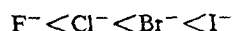
成, 并可能发生爆炸。溴与氢的化合仅在 873K 时才较为明显。而碘与氢只能在高温或有催化剂存在下才能化合, 并且反应是可逆的, 不能进行到底。卤素单质在水溶液中的氧化能力, 可用它们的 $\varphi^\ominus$ 值来衡量:

	F	Cl	Br	I
$\varphi^\ominus_{X_2/X_1}(V)$	2.81	1.36	1.065	0.535

从 $\varphi^\ominus$ 数据可见, 卤素单质氧化能力的递变顺序是:



而作为还原剂的 X^- 还原能力的递变顺序是:



二、与金属和非金属的反应

氟能与所有的金属和除氮、氧以及某些稀有气体以外的非金属直接化合, 反应通常十分剧烈, 伴随着燃烧和爆炸。氟与铜、镍、镁等金属作用时, 由于在金属表面形成一层保护性金属氟化物薄膜, 从而阻止了金属的进一步氧化, 因此, 氟可贮存于铜、镍、镁及其合金制成的容器中, 室温时氟不与金、铂等作用, 加热时则生成氟化物。

氯的氧化能力虽不及氟, 但也能与各种金属和大多数非金属(除氮、氧、碳、某些稀有气体等)直接化合, 反应也比较剧烈。干燥的氯不与铁作用, 因此工业上常将液氯贮于(漆成黄色的)钢瓶中。

溴和碘的氧化能力又较氯差, 但常温下仍能与活泼金属和某些非金属直接作用。

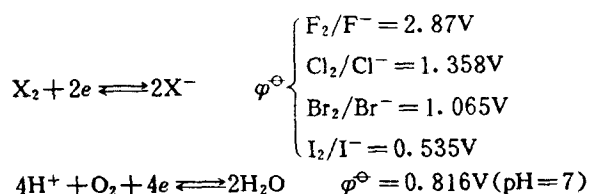
三、与水的反应

卤素与水反应有两种类型:

(一) 卤素置换水中的氧:

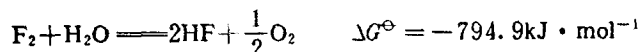


式(9-1)是卤素作氧化剂, 水作还原剂组成的一个氧化还原反应, 这一反应可以改写成两个电极反应:



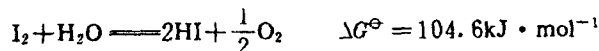
由于卤素氧化能力由 F_2 至 I_2 依次减弱, 卤素对水的氧化反应电极电势值也依次降低, 分别为 2.054V、0.542V、0.249V 和 -0.281V。

氟与水反应的 $\Delta G^\ominus$ 具有大的负值:



因此氟与水猛烈反应并放出氧气。

碘与水反应的 $\Delta G^\ominus$ 为正值:



这表明碘不能置换出水中的氧, 相反, 氧通入氢碘酸溶液时有碘析出。

氯只在日光下与水反应,缓慢地置换出水中的氧。溴与水反应非常缓慢。当氢溴酸浓度较高时,氢溴酸与氧反应析出溴。

(二) 卤素的水解反应



式(9-2)是歧化反应。对氯来说,无此反应。对于氯、溴、碘,此反应是可逆的,其平衡常数表达式为:

$$K = \frac{[H^+][X^-][HXO]}{[X_2]}$$

在 298K 时,上式中氯、溴、碘的平衡常数分别为 4.2×10^{-4} , 7.2×10^{-9} 和 2.0×10^{-13} ,可见反应都不完全且从氯到碘反应程度越来越小。由式(9-2)可知,加酸可抑制卤素的水解,加碱能促进水解。

9-2-3 卤素的制备和用途

卤素的化学性质很活泼,在自然界中均以化合物的形式存在。由于正氧化数的卤素的化合物不稳定,故卤素大都以卤化物的形式存在。因此,一切制备卤素单质的方法,都可归结为卤素阴离子的氧化。

一、氟

由于 F^- 是极弱的还原剂,目前还没有氧化剂可将它氧化成 F_2 ,因此,只能用强有力的氧化还原手段——电解氧化法来制取氟。电解是在 KHF_2 熔盐(350~373K)的电解槽中进行。阳极上逸出氟气,阴极上逸出氢气:



由于 OH^- 或 H_2O 比 F^- 更容易放出电子,因此电解应在无水条件下进行。

氟大量用于制造有机氟化物,如致冷剂中的氟里昂-12(CCl_2F_2),高效灭火剂中的 CBr_2F_2 ,耐高温绝缘材料中的聚四氟乙烯 $[-(CF_2-CF_2)_n-]$,杀虫剂中的 CCl_3F ,以及耐高温润滑剂等。在原子能工业中,氟用于 UF_6 的制备以分离铀的同位素。

二、氯

氯的制备较氟容易,既可用电解法也可用化学方法来制取。

工业上氯气主要用电解饱和食盐水的方法制取:



实验室中可用 MnO_2 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 等强氧化剂与浓盐酸反应制取氯气:



氯是卤素单质中需要量最大的。它主要用于合成盐酸,也用于净化饮水、漂白纸浆、制造农药、合成药剂以及含氯塑料等。

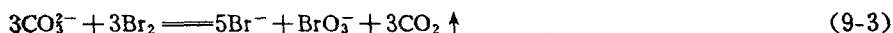
三、溴和碘

溴离子和碘离子具有比较明显的还原性,常用 Cl_2 来置换 Br^- 和 I^- ,以制取 Br_2 和 I_2 。

工业上从海水中提取溴时,首先通 Cl_2 置换出 Br_2 :



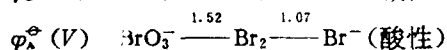
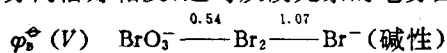
然后用空气把溴吹出并以 Na_2CO_3 溶液吸收,这时 Br_2 歧化为 Br^- 和 BrO_3^- :



再用 H_2SO_4 将此溶液酸化, Br_2 又从溶液中析出:



式(9-3)与(9-4)的方向恰好相反,这可从溴元素的电势图得到解释:

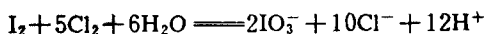


在碱性溶液中, $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^\ominus > \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus$, 故歧化反应(9-3)能够进行。而在酸性溶液中, $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^\ominus < \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus$, 因此歧化逆反应 9-4 能够发生。这是利用酸度对氧化还原的影响, 改变反应方向的实际应用。

将氯气通入碘化物的溶液中, 可置换出碘:

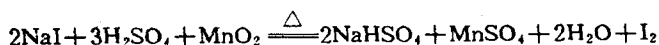
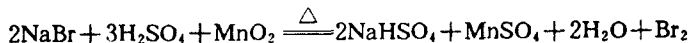


但是应注意 Cl_2 不能过量, 否则可进一步将 I_2 氧化成 IO_3^- :



这是因为在酸性溶液中, $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus (1.36\text{V}) > \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus (1.20\text{V})$ 。

实验室中可用制备氯气的方法来制取溴和碘, 不过是分别以溴化物和碘化物与浓 H_2SO_4 的混合物来代替 HBr 和 HI 。



但上述反应不能进行完全。

溴主要用在药物、感光材料、染料及无机溴化物和溴酸盐的制备上, 还用于制造汽油添加剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$, 它可提高发动机的工作效率。

碘在医药上可做消毒剂, 如碘仿(CHI_3)、碘酒等。碘化物有预防和治疗甲状腺肿大的功能。碘化银用于制造照像软片和人工降雨时造云的“晶种”。

9-3 卤化氢

9-3-1 性质

卤化氢都是无色并具有刺激性臭味的气体, 在空气中易吸收水蒸汽形成白色酸雾。卤化氢易溶于水, 其水溶液称为氢卤酸。氢卤酸都是易挥发性酸。液态卤化氢不导电, 这说明 $\text{H}-\text{X}$ 键是共价键, 卤化氢是分子化合物而不是离子化合物。卤化氢和氢卤酸的一些性质列于表 9-3 中。

表 9-3 卤化氢和氢卤酸的一些性质

	HF	HCl	HBr	HI
分子量	20	36.46	80.91	127.91
键长(pm)	91.8	127.4	140.8	160.8
熔点(K)	190.0	158.2	184.5	222.2
沸点(K)	292.5	188.1	206.0	237.6
键能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	568.6	431.8	365.7	298.7
1273K 的分解百分数	忽略	0.0014	0.5	33
生成热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-271	-92.3	-36.4	26.5
分子偶极矩($10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$)	6.4	3.61	2.65	1.27
293K 时 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液表观电离度(%)	10	93	93	95

从表 9-3 可以看出, 卤化氢的性质依 $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ 的顺序有规律地变化着。随着分子量的增加, 它们的熔点、沸点依次升高。至于 HF 的熔点、沸点特别高, 是由于氢键的存在, 分子发生缔合所致。实验证明, 氟化氢在气态、液态和固态时都有不同程度的缔合。在 299K 时它的蒸气密度相当于 $(\text{HF})_2$ 和 $(\text{HF})_3$ 的混合物; 在 360K 以上时它的蒸气密度才相当于 HF ; 固态时, 则形成无限长的锯齿形长链(图 9-1)。

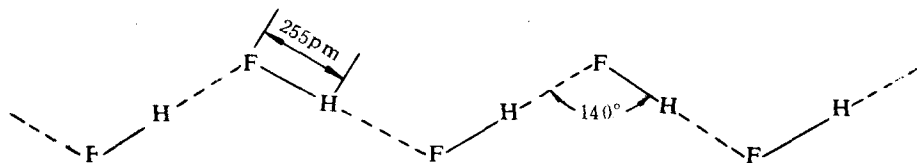
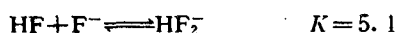


图 9-1 固态 HF

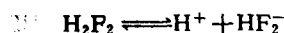
从表 9-3 还可看出, $\text{H}-\text{X}$ 键的键能和 HX 的生成热(负值)由 HF 至 HI 逐渐减小, 它们的热稳定性迅速降低, HF 在 1273K 几乎不分解, 而 HI 在 573K 时就大量分解成 H_2 和 I_2 。

在化学性质上, 卤化氢和氢卤酸也表现出有规律的变化, 由于氢卤酸在水溶液中可以电离出氢离子和卤离子, 因此酸性和卤离子的还原性是它们的主要性质。其中, 氢氟酸也表现出一些特殊性。

在氢卤酸中, 除氢氟酸为弱酸外, 其余皆为强酸。酸的强度顺序为 $\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ 。与一般弱电解质不同, HF 的电离度随着浓度的增大而增加, 当浓度大于 $5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 它已成为相当强的酸。这一反常现象是由于生成了缔合离子 HF_2^- 引起的。在氢氟酸溶液中, 存在着如下平衡:

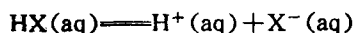


由于溶液中 F^- 与未电离的 HF 通过氢键形成 HF_2^- 的 K 值比较大, 反应偏向生成 HF_2^- 的一方, F^- 的减少将促使 HF 进一步电离, 从而使溶液酸性增强。此外, 氢氟酸中缔合的 H_2F_2 存在着如下平衡:

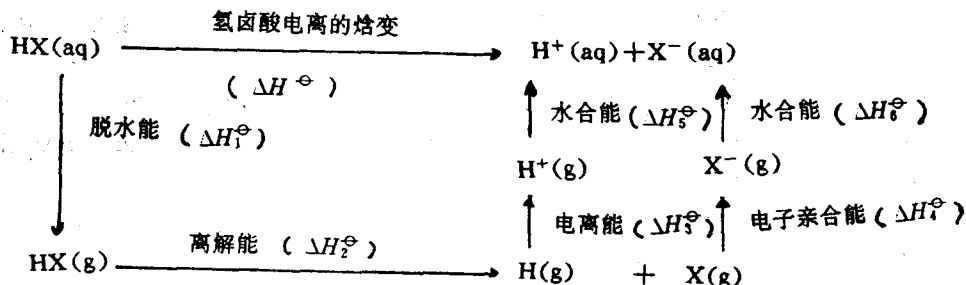


H_2F_2 酸性比 HF 强, 并且随着酸浓度的增大而增加, 因此浓的氢氟酸具有较强的酸性。

关于氢卤酸酸性强弱的变化规律, 可以用热化学循环来进行分析。水溶液中氢卤酸的电离式为:



根据 $\Delta G^\ominus = -2.303RT \lg K$, 若 $\Delta G^\ominus$ 负值越大, 则 K 值越大, 氢卤酸的酸性也就愈强。由于 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$, 若求得 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$, 则可求得 $\Delta G^\ominus$ 。 $\Delta H^\ominus$ 可由下面热化学循环得到:



$$\Delta H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus + \Delta H_4^\ominus + \Delta H_5^\ominus + \Delta H_6^\ominus$$

上面各步的焓变,以及氢卤酸电离时的熵变($\Delta S^\ominus$)、吉布斯自由能变($\Delta G^\ominus$)及电离常数等,分别列于表 9-4。

由表 9-4 可见,氢氟酸为弱酸的主要原因,是由于 H—F 键非常稳定,其离解能($\Delta H_2^\ominus$)特别大,几乎为 H—I 键的两倍;另外,由于 HF 与水形成氢键,其脱水能也比其余的 HX 大得多,虽

表 9-4 氢卤酸电离过程的焓变、熵变及吉布斯自由能变

	HF	HCl	HBr	HI
脱水能($\Delta H_1^\ominus$)	48	18	21	23
离解能($\Delta H_2^\ominus$)	566	431	366	299
H(g)的电离能($\Delta H_3^\ominus$)	1311	1311	1311	1311
X(g)的电子亲合能($\Delta H_4^\ominus$)	-333	-348	-324	-295
M ⁺ (g)的水合能($\Delta H_5^\ominus$)	-1091	-1091	-1091	-1091
X ⁻ (g)的水合能($\Delta H_6^\ominus$)	-515	-381	-347	-305
HX 电离的焓变($\Delta H^\ominus$)	-14	-60	-64	-58
HX 电离的熵变($\Delta S^\ominus$)	-0.097	-0.044	-0.013	+0.013
T $\Delta S^\ominus$ (298K)	-29	-13	-4	+4
$\Delta G^\ominus$ (298K)	+15	-47	-60	-62
pK (298K)	2.63	-8.25	-10.53	-10.88
K (298K)	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^8$	$\approx 10^{10}$	$\approx 10^{11}$

表中数据引自 J. D. Lee "A New Concise Inorganic Chemistry" 3rd ed. P. 263 (1977)。其中 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ominus$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

然氟的电子亲合能和 F⁻ 的水合能负值较大,但仍不能抵消前两个因素的影响,从而使 HF 的 $\Delta H^\ominus$ 负值最小。同时, HF 的熵变($\Delta S^\ominus$)比其余 HX 都小,这就是导致 HF 的 $\Delta G^\ominus$ 为正值,其 K 值很小,而其余 HX 的 $\Delta G^\ominus$ 为负值、K 值很大的原因。由于由 HCl 至 HI, $\Delta G^\ominus$ 负值依次增大,因此 HCl、HBr、HI 都是强酸且酸性依次增强。

氢卤酸中,卤离子已达到最低氧化数,故 X⁻ 只具还原性,不具氧化性。氢卤酸的还原性强弱可用 $\varphi_{\text{X}_2/\text{X}^-}$ 值来衡量。由 $\varphi_{\text{X}_2/\text{X}^-}$ 值可知, X⁻ 的还原性为 I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻。HF 不能为一般氧化剂所氧化, HCl 较难氧化, HBr 较易氧化, HI 则更易氧化。例如 HI 易被空气中的 O₂ 氧化为 I₂。

与其余氢卤酸不同,氢氟酸除为弱酸外,在溶液中它可以缔合的 H₂F₂ 存在,由于 $\text{H}_2\text{F}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$, 与二元酸相似,它能生成稳定的酸式盐,例如 KHF₂。氢氟酸(或 HF 气体)的另一特殊性质是它能与 SiO₂ 或硅酸盐反应生成气态的 SiF₄:



(玻璃的主要成分)

利用上述反应,氢氟酸被广泛用于分析化学上测定矿物或钢样中的 SiO₂ 含量。氢氟酸还被用于玻璃器皿上刻蚀标记或花纹,以及制造毛玻璃等。氢氟酸不能贮存在玻璃瓶中,通常贮存于塑料容器(如聚乙烯瓶)中。

卤化氢气体以及氢卤酸都是有毒的。特别是氢氟酸具有强烈的腐蚀性和毒性,滴到皮肤(或指甲)上,会造成痛苦和难以痊愈的烧伤,使用时必须小心。

9-3-2 制备

卤化氢的制备方法主要有以下三种:

一、卤素单质与氢气直接合成

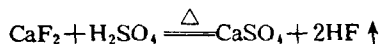
工业上,盐酸主要由电解食盐溶液所制得的氯气和氢气直接合成氯化氢,经冷却后用水吸收便得到盐酸。

其他卤化氢的制备不用此法。由于氟气与氢气生成氟化氢时,反应剧烈,发生爆炸,并且氟气成本高,不经济。碘与氢气的化合,由于反应不完全且反应速率缓慢,也无工业生产价值。溴化氢的制取虽可用此法,但这并非最简单、最经济的方法。

二、难挥发性酸与金属卤化物反应

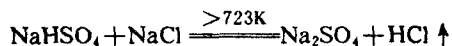
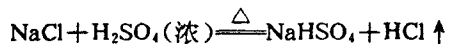
由于氢卤酸是挥发性酸,因此可用一种难挥发性酸与金属卤化物共热而制得相应的卤化氢。

氟化氢可用浓硫酸与萤石(CaF_2)作用而制得,将所制气体用水吸收即为氢氟酸。



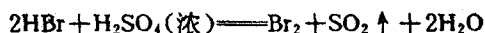
反应不能在玻璃容器中进行,工业上生产 HF 是将反应物放在用铅作衬里的铁制容器中进行,这是由于 HF 与 Pb 反应可生成 PbF_2 保护层的缘故。试剂级的氢氟酸,密度 $1.14\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,浓度 40%,约为 $22.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

实验室中少量的 HCl 可由 NaCl 与浓硫酸反应制得:



试剂级的盐酸,密度 $1.19\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,浓度 37%,约为 $12\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

HBr 和 HI 不能用浓硫酸与溴化物或碘化物反应来制取,因为生成的部分 HBr 或 HI 可被浓 H_2SO_4 氧化成 Br_2 或 I_2 。

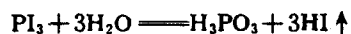


H_2SO_4 在前一反应中被还原成 SO_2 ,而在后一反应中被还原成 H_2S ,说明 HI 比 HBr 具有更强的还原性。如果用难挥发、非氧化性的磷酸代替硫酸,则可避免 HBr 和 HI 被氧化:

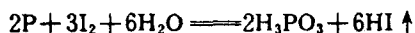
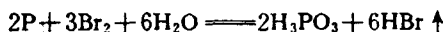


三、非金属卤化物的水解

非金属卤化物水解一般生成非金属的含氧酸和卤化氢,此法可用于 HBr 和 HI 的制备,将水滴于 PBr_3 或 PI_3 即可:



实际上不必先制出 PBr_3 或 PI_3 ,只要把水滴加于红磷与溴或碘的混合物中就可达到制取 HBr 或 HI 的目的:



9-4 卤化物

卤素与电负性较小的元素形成的化合物称为卤化物。除稀有气体氦、氖和氙外,所有元素都能和卤素形成卤化物。

卤化物可分为金属卤化物和非金属卤化物,下面就其键型、熔点、沸点、热稳定性、水解性及有关递变规律等作一简单介绍。

9-4-1 金属卤化物

金属卤化物可看作是氢卤酸的盐。由电负性较小的金属元素形成的卤化物绝大多数属于离子型卤化物。它们具有高的熔点、沸点和低的挥发性,熔融时能导电,易溶于水且不发生水解。碱金属(Li除外)、碱土金属(Be除外)、大多数的铜系、钢系元素以及某些低氧化数的 d 区元素的卤化物基本上是离子型卤化物,它们的晶体基本上属于离子型晶体。其中,由电负性最小、离子半径最大的铯与电负性最大的氟化合而成的氟化铯是最典型的离子型化合物。由电负性较大的金属(如Al、Ge、Sb以及部分高氧化数的 d 区元素)形成的卤化物,通常为共价型卤化物。它们具有较低的熔点和沸点,易挥发,熔融时难导电,能溶于非极性溶剂中。在离子型与共价型卤化物之间,有过渡状态,它们具有链状(如 CuCl_2)或层状(如 CdCl_2)结构,其熔点比共价型卤化物高。一般,沸点在673K以上的卤化物多为离子型卤化物,沸点低于673K的卤化物多为共价型化合物,因此,人们习惯上以沸点673K作为离子型和共价型卤化物的分界线。

同一周期各元素的卤化物,从左至右金属离子半径减小,氧化数增加,其键型逐渐由离子型过渡到共价型。表9-5列出了第三周期氟化物的熔点、沸点、导电性及键型等情况,其他周期各元素的卤化物也有类似的规律。

同一金属的不同卤化物,随着卤离子半径的增大,卤离子的变型性从氟至碘依次增大,卤化物由离子型逐渐向共价型过渡。一般来说,金属氟化物主要是离子型化合物,其他卤化物从氯到碘共价型化合物逐渐增多。表9-6列出了铝的卤化物的熔点、沸点、导电性及键型等情况。

表 9-5 第三周期氟化物的性质和键型

卤化物	NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆
熔点(K)	1266	1523	1564(升华)	182.8	190	222.5
沸点(K)	1968	2533	1533	187	198	209.2(升华)
熔融时导电性	易	易	易	不能	不能	不能
键型	离子型	离子型	离子型	共价型	共价型	共价型

表 9-6 卤化铝的性质和键型

卤化物	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃
熔点(K)	1313	466(加压)	370.5	464
沸点(K)	1533	451	541	655
熔融时导电性	易	难	难	难
键型	离子型	共价型	共价型	共价型

同一金属不同氧化数的卤化物,低氧化数的往往呈离子型,高氧化数的往往呈共价型。例如 FeCl_2 为离子型化合物,熔点 950K,而 FeCl_3 基本上属共价型化合物,熔点仅 555K。

金属卤化物大多易溶于水。常见金属卤化物中,氯、溴、碘的银盐(AgX)、铅盐(PbX_2)、亚汞盐(Hg_2X_2)、亚铜盐(CuX)是难溶的。氟化物的溶解情况与其他卤化物有所不同,例如 AgF 、 Hg_2F_2 等易溶于水,而碱土金属的氟化物以及 LiF 、 AlF_3 则难溶于水。

一般来说,如果某金属元素某一氧化数的四种卤化物基本是离子型化合物,则在水中的溶解度顺序为:

碘化物 > 溴化物 > 氯化物 > 氟化物

碱金属、碱土金属和镧系元素的卤化物的溶解度就是遵循这一规律的。例如 CaF_2 难溶而 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaI_2 易溶。因为决定离子晶体溶解度的一个主要因素是晶格能,随着 X^- 半径增大晶格能减小。 F^- 的半径特别小,它与 Ca^{2+} 之间的吸引力最强,晶格能最大,因此 CaF_2 难溶于水。如果某金属的四种卤化物基本是共价型化合物,则溶解度递变顺序刚好相反:

氟化物 > 氯化物 > 溴化物 > 碘化物

例如 Ag^+ 和 Hg_2^{2+} 的卤化物正是这样。就卤化银而言, AgF 易溶,而 AgCl 、 AgBr 、 AgI 则难溶。这是因为 Ag^+ 具有 18 电子外层,在 Ag^+ 的强极化作用下, Cl^- 、 Br^- 和 I^- 发生不同程度的变形($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$),从而使 AgX 具有相应的共价性,因此 AgCl 、 AgBr 、 AgI 均难溶于水,溶解度依次降低。 F^- 几乎不变形, AgF 基本上属于离子化合物,故易溶于水。

不同金属卤化物的热稳定性差别较大。若卤素相同,化合物类型相似,则活泼金属卤化物比不活泼金属卤化物稳定。例如 KCl 比 AgCl 稳定, CaCl_2 比 CuCl_2 、 PbCl_2 稳定。如果金属元素相同,氧化数也一样,则卤化物的热稳定性常按由氟至碘的顺序降低。例如 PtF_4 、 PtCl_4 、 PtBr_4 、 PtI_4 的热稳定性依次降低, PtF_4 约 873K 时才分解,而 PtCl_4 在 643K 则开始分解。相同氧化数的金属卤化物的热稳定性,可用生成热来估计。一般生成热负值越大,稳定性越高;生成热负值越小或为正值,则卤化物的稳定性越低或根本不存在。例如, MgCl_2 的生成热为 $-641.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CaCl_2 的生成热为 $-795.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以后者比前者稳定。碱土金属卤化物按 $\text{Be}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$ 的顺序生成热负值增加,热稳定性按此顺序依次增强。

有关金属卤化物的水解已在 3-5 中介绍,此处不再赘述。

9-4-2 非金属卤化物

非金属元素如硼、硅、氮、磷、硫等都能与卤素形成各种相应的卤化物。这些卤化物都是共价型化合物,其晶体都是分子型晶体。常温时非金属卤化物是气体、液体或易挥发的固体,熔点、沸点低,液态时不导电。与离子型卤化物的熔、沸点变化规律不同,非金属卤化物的熔、沸点从氟至碘依次升高。例如 SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 的熔点分别为 196K、203K、278K 和 394K,沸点分别为 208K、331K、428K 和 563K,这是因为它们分子间的主要作用力——色散力随分子量的增加而增大的缘故。

非金属卤化物大多易溶于水且完全水解(CCl_4 、 CF_4 、 SF_6 等除外),水解产物通常为相应的含氧酸和氢卤酸。例如:

